## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОВОЛОКНИСТЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

## INVESTIGATION OF NANOFIBROUS WEB PRODUCED BY ELECTROSPINNING TECHNIQUE WITH ADDITION OF HYALURONIC ACID

A.B. Евтушенко<sup>1</sup>, Д.Б. Рыклин<sup>1</sup>, Р. Милашиус<sup>2</sup> A.V. Yeutushenka<sup>1</sup>, D.B. Ryklin<sup>1</sup>, R. Milasius<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Витебский государственный технологический университет, (Беларусь)

<sup>2</sup>Каунасский технологический университет, (Литва)

<sup>1</sup>Vitebsk State Technological University (Belarus)

<sup>2</sup>Kaunas University of Technology (Lithuania)

E-mail: aleksandr-evtushenko-1990@mail.ru, ryklin-db@mail.ru, rimvydas.milasius@ktu.lt

Цель работы: разработка технологии производства материалов косметологического назначения с нановолокнистым покрытием.

Для получения нановолокнистого покрытия использовался раствор полиамида-6 в муравьиной кислоте с добавлением гиалуроновой кислоты. Нанесение покрытия осуществлялось методом электроформования на установке Nanospider. Осуществлен анализ структуры покрытия и ее изменения в процессе температурно-влажностной обработки..

Ключевые слова: электроформование; нановолокно; полиамид; гиалуроновая кислота; покрытие.

 $\label{thm:condition} The \ objective \ of \ the \ investigation \ was \ development \ of \ technology \ of \ cosmetology \ material \ manufacturing \ with \ nanofibrous \ web.$ 

Nanofibrous web was obtained of solution of high-viscosity granulate PA6 in formic acid with addition of hyaluronic acid. Method of electrospinning was used for the nanofibrous web manufacturing. In the paper the web structure and its changes while temperature-humidity treatment were investigated.

Key words: electrospinning; nanofiber; polyamide; hyaluronic acid, web.

Перспективным направлением в области нанотехнологий является технология электроформования нановолокон из растворов полимеров. Электроформование волокон – бесфильерный сухой метод, в котором все процессы формирования волокнистого слоя осуществляются исключительно посредством электрических сил. Среди применений данной технологии особое место занимает разработка новых материалов для медицины и косметологии. В связи с этим проведен анализ активных компонентов препаратов косметологического назначения, в результате чего принято решение о том, что в качестве добавки в формовочный раствор целесообразно использовать гиалуроновую кислоту.

Гиалуроновая кислота используется в косметике как составная часть средств ухода за кожей: кремов, губной помады, лосьонов и пр. Молекула гиалуроновой кислоты может содержать до 25 000 дисахаридных звеньев. Природная гиалуроновая кислота имеет молекулярную массу от 5 000 до 20 000 000 Да.

Было принято решение вводить в состав растворов низкомолекулярную гиалуроновую кислоту, которая отличается меньшим размером молекул - около 5 нанометров, что позволяет легко проникать в кожу, поэтому она действует изнутри на клеточном уровне. Она является хорошим увлажнителем и часто используется в косметике профессионального уровня.

Применение низкомолекулярной гиалуроновой кислоты:

- увеличивает внутренний тканевой объём;
- значительно активирует деятельность фибробластов;

- оказывает стимулирующее действие на деление клеток, повышает их миграцию;
- ускоряет проникновение активных веществ;
- способствует уменьшению морщин.

При проведении исследований в качестве волокнообразующего материала было принято решение использовать высоковязкий полиамид-6 [1]. На первом этапе получали 11% раствор полиамида-6 в муравьиной кислоте. Затем осуществляли подготовку низкомолекулярной гиалуроновой кислоты, заключающуюся в ее растворении в теплой воде при тщательном перемешивании до образования однородной гелеобразной субстанции, которую добавляли в формовочный раствор полиамида. При этом процентное содержание гиалуроновой кислоты составляло 0,4 % от массы получаемого волокнообразующего раствора. Покрытие наносилось на полипропиленовый нетканый материал.

Нанесение нановолокнистого покрытия осуществлялось на установке Nanospider LAB (рис. 1). В отличие от традиционной технологии электроформования в технологии Nanospider отсутствуют дозирующие прядильные элементы. Эта универсальная технология легко настраивается в соответствии с технологическим процессом для оптимизации конкретных свойств получаемых нановолокон [2]. Нановолокнистое покрытие формируется при подаче волокнообразующего полимера безкапиллярным способом, при котором осадительный электрод располагается над емкостью с раствором.

Экспериментальные исследования осуществлялись при следующих климатических условиях в лаборатории:

- температура воздуха 20±2 °C,
- относительная влажность воздуха 54±4 %.



Рис. 1 Внешний вид установки Nanospider LAB

Параметры процесса электроформования: расстояние между электродами – 140 мм; вид используемого электрода – струнный; скорость движения поверхности – 0,1 м/мин; частота вращения электрода – 12 мин<sup>-1</sup>;

напряжение -73 kB; сила тока -35-29 мA; количество проходов -2.

Изображение нановолокнистого покрытия на рис 2. получено с использованием электронного сканирующего микроскопа. На фотографии видны застывшие капли раствора (дефекты в виде шариков), причем их количество существенно превышает количество шариков, наблюдавшихся в структуре покрытий, которые были получены без добавления в раствор гиалуроновой кислоты.

Для объяснения причин образования дополнительных капель были выдвинуты следующие гипотезы:

- 1. введение в раствор гиалуроновой кислоты нарушает стабильность электроформования;
- 2. увеличение количества застывших капель связано с тем, что дополнительно к имевшимся ранее каплям из полиамида добавились капли из гиалуроновой кислоты. В этом случае образованием подобных капель является положительным эффектом способствующим повышению эффективности использования разрабатываемых материалов в косметологии.

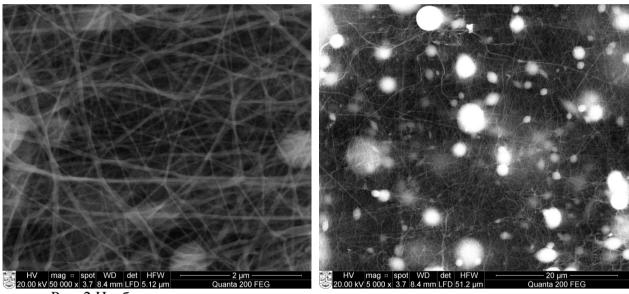


Рис. 2 Изображения нановолокнистого покрытия при различном увеличении: а) 50 000 раз; б) 5000 раз

Было принято решение о проведении дополнительных исследований, включающих в себя температурно-влажностную обработку полученных образцов с последующим анализом их изображений с использованием электронного сканирующего микроскопа.

Применялось два варианта обработки — обрабатывать образец горячим паром в течение 30 секунд и погружать образец в теплую воду на 30 секунд. В обоих случаях ожидалось получение деформированных капель в структуре покрытия, так как полное растворение гиалуроновой кислоты в теплой воде занимает от 20 до 60 минут. Увеличение продолжительности обработки могла привести к полному растворению гиалуроновой кислоты и невозможности подтверждения выдвинутых гипотез.

Анализ изображений показал, что в результате запаривания материалов с нановолокнитыми покрытиями существенных изменений их структуры не происходит. Однако анализ изображений покрытия после погружения в теплую воду на 30 секунд показал, что в его структуре появилось значительное количество деформированных капель разной формы, которые ориентированы вдоль нановолокон. При этом часть капель сохранила сферообразный вид, что свидетельствует о том, что эти капли сформированы из полиамида-6.

С помощью программного обеспечения «ImageJ» в нановолокнистых покрытиях измерялись диаметры отдельных капель до и после обработки. До обработки диаметр 73 % капель находился в диапазоне 301-700 нм, средний диаметр капли составил 583 нм, а содержание капель размером более 1 мкм составляло 8 %. После обработки размеры капель существенно увеличились. Средний диаметр составил приблизительно 1 мкм, а содержание капель размером больше 1 мкм составляло 40 %.

Данный факт позволяет говорить о том, что капли состоят не только из полиамида, часть из них сформирована из гелеообразной субстанции, получаемой при растворении гиалуроновой кислоты в воде.

Таким образом, доказано, что гиалуроновая кислота не оказывается изолированной полиамидом-6 внутри застывших капель и нановолокон и может взаимодействовать с кожей человека в процессе использования получаемых материалов в косметологии.

Работа выполнена в рамках проекта белорусско-литовского сотрудничества «Влияние состава нановолокнистых покрытий на функциональные свойства текстильных материалов» при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (Т15ЛИТ-021) и Научного совета Литвы (ТАР LB-05/2015).

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. Исследование раствора полиамида-6 для получения нановолокнистых покрытий методом электроформования / Д.Б. Рыклин, Н.Н. Ясинская, А.В. Евтушенко, Д.Д. Джумагулыев // Вестник Витебского государственного технологического университета. Химическая технология и экология. − 2016. − № 1. − С. 90−98.
- 2. Elmarco [Электронный ресурс]. Режим доступа: <a href="http://www.nano-volokna.ru/">http://www.nano-volokna.ru/</a>. Дата доступа: 19.02.2017.

УДК 541.183:546.571

## HOBЫЙ ХЕЛАТНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ NEW CHELATE ION EXCHANGERS FOR WATER PURIFICATION

В.И. Грачек, А.П. Поликарпов, А.А. Шункевич, Р.В.Марцынкевич, О.И. Исакович V.I. Grachek, А.Р. Polikarpov, A.A.Shunkevich, R.V. Martsynkevich, O.I. Isakovich

Институт физико-органической химии НАН, Беларусь, (Минск) Institute of physical organic chemistry NAS of Belarus (Minsk) E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by

В результате полимераналогичных превращений волокна «нитрон получен новый аминокарбоксильный волокнистый катионит ФИБАН X-2. Найдено, что условия синтеза  $1^{oli}$  стадии ФИБАН X-2 влияют на структуру ионита. Показано, что ионит ФИБАН X-2 является эффективным сорбентом тяжелых и цветных металлов из многоионных водных растворов, независимо от условий проведения  $1^{oli}$  стадии синтеза ионита. Катионит ФИБАН X-2, полученный на первой стадии аминированием волокна «нитрон» в паровой фазе, может применяться для очистки водопроводнй воды от ионов  $Mn^{+2}$ . Катионит выпускается в виде волокна, нетканого полотна и аппаратной пряжи.

Ключевые слова: волокнистый катионит; структура; сорбция; десорбция; очистка воды.

As a result of polymer-analogous transformations of the "nitrone" fiber, a new aminocarboxylic fibrous cation exchanger FIBAN X-2 was obtained. It was found that the conditions for 1<sup>st</sup> stage of Fiban X-2 synthesis affect the structure of the ion exchanger. It is shown that the ion exchanger FIBAN X-2 is an effective sorbent of heavy and non-ferrous metals from multi-ionic aqueous solutions, irrespective to the conditions for 1<sup>st</sup> stage of the ion exchanger synthesis. Cation exchanger FIBAN X-2, obtained in the 1<sup>st</sup> stage by amination of "nitron"